

PAT-NO: JP02001053338A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001053338 A  
TITLE: III NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING  
DEVICE  
PUBN-DATE: February 23, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UDAGAWA, TAKASHI	N/A
MIKI, HISAYUKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHOWA DENKO KK	N/A

APPL-NO: JP11227075

APPL-DATE: August 11, 1999

INT-CL (IPC): H01L033/00, H01L021/205 , H01S005/32

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To constitute a light-emitting section having P-N junction type heterojunction structure without requiring a complicated process by containing a barrier layer composed of an N-type group III nitride semiconductor, a light-emitting layer comprising an indium-containing III nitride semiconductor and a P-type layer consisting of an oxide as the light-emitting section.

SOLUTION: A blue LED 10 is constituted of a laminated structure 20, having a transparent P-type conductive oxide layer functioning as a P-type barrier layer, a P-type window layer and a P-type electrode layer in combination. The laminated structure 20 is composed of an Sb-doped N-type Si single-

crystal

substrate 101 and an N-type buffer layer 103 comprising a

polycrystalline

N-type first buffer layer 102a, using zinc blende type cubic boron phosphide

(BP) as the main body and an N-type second buffer layer 102b, using cubic BP as

the main body. The light-emitting device is configured of an N-type light-emitting layer 104, having polyphase structure using a gallium-indium

mixed crystal, in which main body phase S is formed of N-type GaN and an indium

composition ratio is set to 0.1, as slave phase T, an undoped N-type protective

layer 105 and a transparent P-type conductive layer 106 composed of CuAlO<sub>2</sub>.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(11)特許出願公開番号

特開2001-53338

(P2001-53338A)

(43)公開日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	データコード(参考)
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	C 5 F 0 4 1
21/205		21/205	5 F 0 4 5
H 0 1 S 5/32		H 0 1 S 5/32	5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平11-227075	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22)出願日	平成11年8月11日(1999.8.11)	(72)発明者	宇田川 隆 埼玉県秩父市下影森1505番地 昭和電工株式会社総合研究所秩父研究室内
		(72)発明者	三木 久幸 埼玉県秩父市下影森1505番地 昭和電工株式会社総合研究所秩父研究室内
		(74)代理人	100094237 弁理士 矢口 平

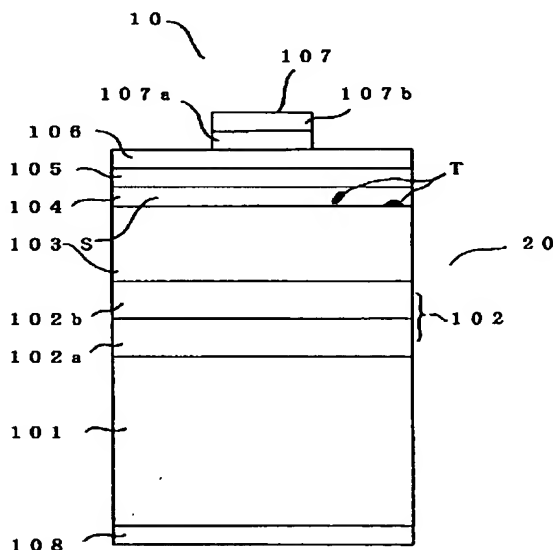
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 III族窒化物半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】ⅢⅤ族窒化物半導体からなる発光層を含むp-n接合型ヘテロ接合構造の発光部を具備したⅢⅤ族窒化物半導体発光素子において、形成するのが煩雑なp形ⅢⅤ族窒化物半導体層に代替して、簡便に形成できる低抵抗のp形導電層をp形障壁層として、p-n接合型ヘテロ接合構造の発光部を構成する。

【解決手段】p形伝導を呈する導電性酸化物材料からなるp形障壁層を利用してpn接合型ヘテロ構造の発光部を構成する。p形の透明酸化物材料から構成されるp形障壁層は、p形障壁層及びp形ウィンドウ層として兼用できるので、高輝度のIII族窒化物半導体発光素子が提供できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】発光部として、n形のIII族窒化物半導体からなる障壁層と、インジウム含有III族窒化物半導体からなる発光層と、酸化物からなるp形層とを含むことを特徴とするIII族窒化物半導体発光素子。

【請求項2】発光層が、インジウム濃度を相違する複数相のIII族窒化物半導体（多層構造発光層）から構成されていることを特徴とする請求項1に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

【請求項3】酸化物からなるp形層の禁止帯幅が、発光層から出射される発光波長に対応する禁止帯幅より大きいことを特徴とする請求項1または2に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

【請求項4】酸化物からなるp形層が、400nm～600nmの波長の発光に対して、40%以上の透過率を有することを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

【請求項5】酸化物からなるp形層の禁止帯幅が、多層構造発光層を構成する主体相の禁止帯幅以上であることを特徴とする請求項2～4の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

【請求項6】酸化物からなるp形層の禁止帯幅と、多層構造発光層を構成する主体相の禁止帯幅との差異が1.0eV以下であることを特徴とする請求項5に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

【請求項7】酸化物からなるp形層が、銅を含む酸化物から構成されていることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

【請求項8】酸化物からなるp形層が、CuAlO<sub>2</sub>であることを特徴とする請求項7に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

【請求項9】酸化物からなるp形層の層厚が、5nm～500nmであることを特徴とする請求項8に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

【請求項10】CuAlO<sub>2</sub>が、多結晶体であることを特徴とする請求項8または9に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

【請求項11】酸化物からなるp形層と発光層との間に、Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>z</sub>N（0<X≤1、0≤Y<1、X+Y+Z=1）で表記されるIII族窒化物半導体層が備えられていることを特徴とする請求項1～10の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】III族窒化物半導体以外のp形伝導層から構成される、pn接合型ヘテロ構造の発光部を備えたIII族窒化物半導体発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の青色帯或いは緑色帯の発光を呈する発光ダイオード（LED）或いはレーザダイオード

（LD）は、有機金属熱分解気相成長（MOCVD）法によりサファイア（α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶）基板上にエピタキシャル成長されたIII族窒化物半導体結晶層を備えた積層構造体を母体としてもつばら構成されている（例えば、Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 34, Part 2, No. 10B（1995）、L1332～L1335頁参照）。サファイアに代替して、炭化珪素（SiC）を基板とした窒化ガリウム（GaN）系エピタキシャル構造体からLDを構成する従来技術もある（「応用物理」、第68巻第7号（1999）、797～800頁参照）。また、珪素（Si）単結晶を基板とし、分子線エピタキシャル（MBE）法で成膜した窒化アルミニウム（AlN）を含む積層構造体から青色LEDを構成する例も知られている（Electron. Lett., Vol. 33, No. 23（1997）、1986～1987頁参照）。此处で言うIII族窒化物半導体とは、窒素（N）をV族構成元素として含む、一般式Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>z</sub>N（0≤X≤1、0≤Y<1、X+Y+Z=1）や、Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>z</sub>N<sub>1-q</sub>M<sub>q</sub>（0≤X<1、0≤Y<1、X+Y+Z=1、記号Mは窒素以外の第V族元素であり、0≤Q<1）で表記されるIII-V族化合物半導体である。

【0003】LED或いはLD等のIII族窒化物半導体発光素子に於いて、窒化ガリウム・インジウム（Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N：0≤X≤1）は、短波長可視光を放射するのに適する禁止帯幅を有するが故に、III族窒化物半導体発光素子の発光層として活用されている（特公昭55-3834号参照）。また、これらの発光素子の発光部は、高強度の短波長可視光を獲得する目的で、pn接合型のダブルヘテロ（DH）構造から構成されているのが一般的である（例えば、上記のJpn. J. Appl. Phys., Vol. 34（1995）参照）。更に、インジウム組成（=1-X）を相違する複数の相（phase）からなる多相（multi-phase）構造からなるGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N（0≤X≤1）から発光層を構成して、高輝度のIII族窒化物半導体発光素子を得る技術も開示されている（アメリカ合衆国特許US-5,886,367号参照）。

【0004】従来のpn接合型のDH構造にあって、発光層を挟持するp形或いはn形障壁層は、一般にp形或いはn形の窒化アルミニウム・ガリウム（Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N：0≤X≤1）等のIII族窒化物半導体から構成される。GaN系材料は不純物を故意に添加しない、所謂、アンドープ（undoped）状態でn形の伝導を呈するため（特開昭53-20882号公報明細書参照）、n形のAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層は成膜し易いのは周知である。一方、p形のAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層はもつばら、マグネシウム（Mg）をp形不純物としてドーピングする手段をもって成膜されている。しかしながら、その成膜時に成長層内に侵入する水素により、Mgが電気的に不活

性化される(特許第2872096号公報参照)。このため、as-grown状態では低抵抗のp形 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層が安定して得られないのも公知となっている(特開昭61-7671号公報明細書参照)。

【0005】pn接合型のDH構造を構成するのに必要とされる低抵抗のp形 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層を得るために、従来では、一旦成膜したp形不純物がドーピングされたas-grown成長層に対し、成膜後に400℃を以上の温度で熱処理する手段が採用されている(特許第2540791号参照)。或いは、as-grown状態のp形不純物が添加された $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 成長層を真空環境下に於いて、電子線を照射してp形不純物を電気的に活性化させる手段が採られている(特許第2500319号参照)。

【0006】従来では、p形III族化合物半導体成長層の表面側から発光を外部に取り出す構成が大勢である。即ち、発光層の上部に配置された例えば、p形 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 障壁層側から発光を外部に取り出す構成となっている。このため、従来型のGaN系LEDにあっては、上部障壁層の上方に設ける電極は、外部への発光の取り出し効率を向上させるために、透明或いは透光性の材料から主に構成されている。例えば、p形不純物を添加したGaN系半導体層を介して、酸化インジウム・錫(略称:ITO)からなる透明電極と、その透明電極上に金(Au)とニッケル(Ni)の重層構造からなる電極を設ける構成が開示されている(特許第2661009号参照)。AuとNiとの間に酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )を挿入した構成からなる電極は透光性であることが知られている(特許第2916424号参照)。また、p形GaNからなるコンタクト(contact)層を介在させて、アルミニウム(Al)が添加された酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )層をAu電極のオーミック接触層として配置する技術が開示されている(アメリカ合衆国特許US5,889,295号参照)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記の如く、エピタキシャル成長法により成膜されたIII族窒化物半導体成長層を利用して、pn接合型の発光部を構成する手段は煩雑である。特に、低抵抗のp形III族窒化物半導体層を得るためのエピタキシャル成長後に、p形不純物を電気的に活性化させるための特別の処理を要することが、工程の煩雑性を増し、III族窒化物半導体発光素子の生産効率を著しく低下させる一因ともなっている。この従来技術に於ける問題点は、例えば、p形のIII族窒化物半導体結晶層とは別の、簡便な手段をもって形成できる低抵抗の材料から正孔(hole)供給層を構成する手段により解決が図られるものと想到される。

【0008】また、透明酸化物からなる透明電極をp形不純物がドーピングされたIII族窒化物半導体層上に直接設ける従来の構成では、電極を構成する透明酸化物

材料とIII族窒化物半導体層とで良好なオーミック(Ohmic)接触性が安定して発現されない不都合がある。これは、発光素子を構成するIII族窒化物半導体結晶層と透明酸化物電極との禁止帯幅の差異が、極めて大となっていることにも起因している。このため、LEDにあっては順方向電圧(所謂、 $V_f$ )、LDにあっては閾値電圧(所謂、 $V_{th}$ )を効果的に低減できないという問題を生じている。

【0009】透明導電性酸化物層とLED構成層とのオーミック接触性を高める施策の例は、リン化アルミニウム・ガリウム・インジウム( $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_y\text{In}_{1-y}\text{P}$ :  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 < y \leq 1$ ) LEDに関する従来技術に見て取れる。例えば特開平11-17220号に記載される発明では、砒化ガリウム(GaAs)や砒化リン化ガリウム(GaAsP)等を、オーミック接触性の向上を期すコンタクト層として挿入した上で、透明酸化物層を重層させている。また、特開平11-4020号公報に記載される発明では、ITOや $\text{ZnO}$ などの透明酸化物層直下のp形化合物半導体層全面に、亜鉛(Zn)膜或いはAu・Zn合金膜を一樣に配置する構成からなるAlGaInP系LEDが開示されている。

【0010】しかし、赤橙色或いは黄色帯域の発光を放射するAlGaInP系LEDに係わる上記の従来技術を、より短波長の青色或いは緑色帯域のIII族窒化物半導体発光素子に単純に流用すると、外部への発光の透過効率を低下させる不都合を生ずる。上記の金属膜では尚更のこと、コンタクト層を構成する例えば、GaAsでも、禁止帯幅が青色光或いは緑色光に相応する禁止帯幅に比べ小さいため、発光が吸収されてしまう。即ち、透明酸化物層とのオーミック接触性を良好にするために金属膜を配置する手段や、透過すべき発光の波長から換算される禁止帯幅より小とする半導体材料からなる電極形成(コンタクト)層を配置する従来の手段は、高輝度のIII族窒化物半導体発光素子には十分に適用できない。

【0011】 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 発光層から出射される短波長の発光を透過するのに十分な性能を有し、併せて、III族窒化物半導体材料の場合とは異なる、低抵抗のp形の透明材料で、pn接合型ヘテロ接合構造の発光部を構成すれば、高輝度のIII族窒化物半導体発光素子が提供できる。また、III族窒化物半導体発光素子を構成するIII族窒化物半導体構成層との良好なオーミック接触性を顕現する材料であれば、高輝度のIII族窒化物半導体発光素子を獲得するのに更に好都合となる。しかしながら、現状に於いて、このような要求を満足させる構成は開示されるに至っていない。特に、高強度の発光をもたらすことが知られている多相構造の $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) からなる発光層について(英国特許GB2316226B参照)、発光の透過性に優れるp形の透明導電性材料と良好なオーミック

接触特性を発現するための要件は未知となっている。

【0012】本発明は、上記の従来技術が抱える技術上の問題点を克服し、高輝度のIII族窒化物半導体発光素子を簡便に且つ安定して提供することを目的としてなされたもので、特に、容易に形成可能なp形の伝導層を用いてpn接合型のヘテロ構造の発光部を構成するために必須の要件を、発光層の禁止帯幅を基準として提示するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意努力検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、[1]発光部として、n形のIII族窒化物半導体からなる障壁層と、インジウム含有III族窒化物半導体からなる発光層と、酸化物からなるp形層とを含むことを特徴とするIII族窒化物半導体発光素子、[2]発光層が、インジウム濃度を相違する複数相のIII族窒化物半導体（多層構造発光層）から構成されていることを特徴とする[1]に記載のIII族窒化物半導体発光素子、[3]酸化物からなるp形層の禁止帯幅が、発光層から出射される発光波長に対応する禁止帯幅より大きいことを特徴とする[1]または[2]に記載のIII族窒化物半導体発光素子、[4]酸化物からなるp形層が、400nm～600nmの波長の発光に対して、40%以上の透過率を有することを特徴とする[1]～[3]の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体発光素子、[5]酸化物からなるp形層の禁止帯幅が、多層構造発光層を構成する主体相の禁止帯幅以上であることを特徴とする[2]～[4]の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体発光素子、[6]酸化物からなるp形層の禁止帯幅と、多層構造発光層を構成する主体相の禁止帯幅との差異が1.0eV以下であることを特徴とする[5]に記載のIII族窒化物半導体発光素子、[7]酸化物からなるp形層が、銅を含む酸化物から構成されていることを特徴とする[1]～[6]の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体発光素子、[8]酸化物からなるp形層が、CuAlO<sub>2</sub>であることを特徴とする[7]に記載のIII族窒化物半導体発光素子、[9]酸化物からなるp形層の層厚が、5nm～500nmであることを特徴とする[8]に記載のIII族窒化物半導体発光素子、[10]CuAlO<sub>2</sub>が、多結晶体であることを特徴とする[8]または[9]に記載のIII族窒化物半導体発光素子、[11]酸化物からなるp形層と発光層との間に、Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>z</sub>N（0<X≤1、0≤Y<1、X+Y+Z=1）で表記されるIII族窒化物半導体層が備えられていることを特徴とする[1]～[10]の何れか1項に記載のIII族窒化物半導体発光素子、に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施形態に於ける特徴は、pn接合型ヘテロ接合構造の発光部を構成する

p形層をp形III族窒化物半導体材料からではなく、p形の伝導性を呈する酸化物材料から構成することにある。酸化物材料としては、例えば、酸化銅（Cu<sub>2</sub>O）や酸化ランタン・ストロンチウム・銅（La<sub>2-1</sub>Sr<sub>1</sub>CuO<sub>4</sub>：X=1または2）（Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 156（1989）、183～188頁参照）などのペロブスカイト結晶から構成できる。また、酸化ランタン・カルシウム・ロジウム（La<sub>1-1</sub>Ca<sub>1</sub>RhO<sub>3</sub>）、酸化ランタン・ストロンチウム・ロジウム（La<sub>1-1</sub>Sr<sub>1</sub>RhO<sub>3</sub>）や酸化ランタン・バリウム・ロジウム（La<sub>1-1</sub>Ba<sub>1</sub>RhO<sub>3</sub>）等の超伝導酸化物材料（「物性科学選書 電気伝導性酸化物（改訂版）」（（株）裳華房、1997年8月10日発行、改訂第6版）、29頁参照）からも構成できる。

【0015】n形或いはp形のGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N（0≤X≤1）などからなる発光層から出射される発光の波長に対応する禁止帯幅を越え、且つ発光層の禁止帯幅を越える禁止帯幅を有するp形伝導性の酸化物材料からは、p形の障壁層を兼用する透明p形電極層が構成でき好ましい。即ち、本発明に依れば、p形障壁層をIII族窒化物半導体材料から構成し、成膜後に後処理工程を必要とする従来技術の煩雑さが回避でき、尚且、障壁（clad）機能を兼用する透明電極層を具備したpn接合ヘテロ構造の発光部が構成できる。pn接合ヘテロ発光部とは、n形若しくはp形の単一の発光層をp形及びn形双方の障壁層とで挟持してなるヘテロ構造であり、或いは単一或いは多重量子井戸構造を挟持してなるpn接合型ヘテロ発光部である。例えば、n形Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N（0≤X≤1）井戸層・n形Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N（0≤X≤1）障壁層からなる量子井戸構造発光層/p形酸化物障壁層からなるpn接合型発光部の構成がある。量子井戸構造の発光層にあって、n形並びにp形障壁層に接合させるのは、井戸層或いは障壁層の何れであっても第1の実施形態に含まれる。

【0016】本発明の第2の実施形態では、発光層をインジウム濃度を相違する多相構造のIII族窒化物半導体で構成すると高強度の発光がもたらされ、特にIII族窒化物半導体をGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N（0≤X≤1）とするより好適な発光層を構成できる。

【0017】多相構造とは具体的には、体積的に発光層の大部分を占有する主体相（matrix-phase）と、主体相より占有する体積は小とするものの、インジウム組成（濃度）を主体相より大とする従属相（sub-phase）とから構成される内部結晶組織構造である（特開平10-56202号公報明細書参照）。従属相は通常は、主体相内に散在する微結晶体として存在する。形状を例えば、略球形で且つその直径を均一とするには、Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N（0≤X≤1）発光層の成膜終了後に当該発光層が被る昇温或いは降温、冷却サイクルに於ける昇温速度若しくは冷却速度の調節をもって達

成できる(上記の英国特許GB2316226B参照)。この様な内部結晶組織構成を有する発光層にp形伝導性の酸化物層を組み合わせた構成とすれば、高強度の発光をもたらすpn接合型ヘテロ構造の発光部が簡便に構成できる利点がある。

【0018】本発明の第3の実施形態では、発光層の内部結晶組織の如何に拘わらず、p形酸化物層を、発光層からの発光波長に相応する禁止帯幅を越える禁止帯幅の材料から構成すると、外部への発光の透過層(窓(ウィンドウ)層)をも兼ねるp形酸化物層が構成でき得て利便である。p形酸化物層は好ましくは、発光層のバンドギャップ(band-gap)より約0.1~約0.3エレクトロンボルト(単位: eV)高くすると、発光を透過する上でも、また、障壁作用を発揮させる上でも好都合となる。特に、第4の実施形態に記す如く、インジウム含有III族窒化物半導体発光層から放射される波長にして400nm~600nmの範囲にある発光について、40%以上の透過率を発揮するp形酸化物は、高輝度のLEDを得るのに特に好適に利用できる。透過率は高ければ高い程、高輝度のLEDを得るに好都合である。透過率が40%未満であると急激に外部への発光の取り出し効率が悪化する。

【0019】 $Ga_xIn_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) にあって、インジウム組成比が大となれば禁止帯幅は小となる(前出の特公昭55-3834号参照)。従って、例えば、多相構造の $Ga_xIn_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) からなる発光層にあって、従属相を構成する $Ga_{x1}In_{1-x1}N$  ( $0 < x1 \leq 1$ ) の禁止帯幅は、主体相をなす $Ga_{x2}In_{1-x2}N$  ( $0 \leq x2 < x1 < 1$ ) のそれより小である。従属相を基準として、それよりも禁止帯幅を大とする酸化物材料を選択したとて、必ずしも主体相の禁止帯幅を上回るとは限らない。従属相よりも禁止帯幅を大として、主体相を下回る禁止帯幅のp形酸化物層を接合させると、多相構造発光層とp形酸化物層との接合界面で伝導帯或いは価電子帯のポテンシャルの「落ち込み」が発生するため、キャリア(担体)に及ぼすクラディング(cladding)作用が弱体化し、発光層への「キャリアの閉じ込め」が充分ではなくなる。従って、高強度の発光を得るのに不都合となる。故に、第5の実施形態では、禁止帯幅を相違する成分からなる多相構造の発光層を用いた場合のp形酸化物層は、主体相の禁止帯幅を基準にして、それよりも禁止帯幅を大とする酸化物材料から構成する。

【0020】しかし、p形酸化物層と発光層とのポテンシャル障壁が不必要に高いと、「発光の閉じ込め」効果は発揮されるものの、キャリア(担体)の流通が阻害され、しいてはVf或いはVthを徒に上昇させる不都合が生ずる。従って、第6の実施形態では、p形酸化物層の禁止帯幅と、発光層の主体相の禁止帯幅との差を、

1. 0eVを以下とする材料から構成するものとする。

【0021】第7の実施形態に記す如く、銅(Cu)を構成元素として含む酸化物結晶は、一般にその他の酸化物結晶に比較すれば、低い(小さい)抵抗値を与える酸化物が得られる。従って、銅を構成元素とするp形酸化物結晶層は、本発明の実施形態のpn接合発光部を構成するのにより都合良く利用できる。銅を構成元素とする酸化物結晶には上記の $Cu_2O$ や酸化アルミニウム・銅( $CuAlO_2$ )、酸化ストロンチウム・銅( $CuSrO_2$ )、酸化ガリウム・銅( $CuGaO_2$ )などのデラフォサイト(delafossite)結晶型( $CuMO_2$ : Mは3価の金属イオン)がある。

【0022】特に、 $CuAlO_2$ は、一般的なスパッタリング(sputtering)法或いはレーザーアブレーション(laser ablation)法により、抵抗率にして $1\Omega \cdot cm$ の低抵抗p形結晶層が簡便に成膜できる("Nature", Vol. 389, No. 6654 (1997), 939~942頁参照)。従って、 $CuAlO_2$ からは、成膜後に別途、低抵抗化のための煩雑な後工程を要せずに、p形電極層を構成するに足るp形酸化物層が得られる利点がある。また、 $CuAlO_2$ は、室温で禁止帯幅を約3.5eVとする透明導電性結晶である(上記の"Nature", Vol. 389参照)。従って、 $CuAlO_2$ からは、 $Ga_xIn_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 発光層から放射される近紫外帯域から緑色帯域の発光を透過するのに充分な発光透過層(ウィンドウ層)が構成できる。また、禁止帯幅を約3.4eVとするGaNとの禁止帯幅の差異は約0.1eVとなる。従って、 $CuAlO_2$ からは、例えば、GaNを主体相とする多相構造の $Ga_xIn_{1-x}N$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 発光層に対して、適度の障壁の高さをもって接合できる透明で且つp形の導電性を有する酸化物層が構成される。これ故に第8の実施形態では、p形酸化物層を $CuAlO_2$ から構成するのを好適とする。

【0023】第9の実施形態では、 $CuAlO_2$ の層厚を、好ましくは5nm以上に設定する。5nm未満では、発光層の表面の全面を均等に被覆するのに至らないからである。また、p形の $CuAlO_2$ をp形障壁層として、また正孔供給層として利用する本発明にあって、層厚が小であると発光層へ充分に正孔が供給できない。一方、500nmを越える厚さとするp形 $CuAlO_2$ 層の表面の凹凸が顕著となり、同層の表面での乱反射のため発光の外部への取り出し効率が顕著に低下する。従って、p形 $CuAlO_2$ 層の層厚は最大でも500nmに制限する。スパッタリング法或いはレーザーアブレーション法に依りp形 $CuAlO_2$ 層を成膜する場合に、同層の層厚は成膜時間を調整することをもって制御できる。

【0024】 $CuAlO_2$ を構成するCuは易拡散性の元素であり、III族窒化物半導体からなる発光層内に拡散、侵入する場合は有り得る。銅は、GaN等のII



I族窒化物半導体で発光中心(color center)となる(J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 12 (1976)、5387~5390頁参照)。従って、銅が混入したIII族窒化物半導体発光層からは単色性に優れた発光が得られ難くなる。本発明では、第9の実施形態に記す如く、p形CuAlO<sub>2</sub>結晶層を多結晶層から構成する。多結晶とすれば、その中に多くの粒界を内在させることができる。多くの粒界を存在させておけば、その粒界により多量の銅が捉えられ、それだけ発光層への拡散を抑制できる。例えば、アルゴン(Ar)スパリング法により多結晶のp形CuAlO<sub>2</sub>結晶層を形成するには、一般には、成膜温度を室温から約500℃の範囲とするのが推奨される。形成したp形CuAlO<sub>2</sub>結晶層が多結晶で在るか否かは、X線回折分析法や電子線回折法等により確認できる。

【0025】p形酸化物層の構成元素、或いは含有不純物の、III族窒化物半導体発光層内への拡散、侵入をより効果的に抑止するには、第10の実施形態に示す如く、発光層とp形酸化物層との中間に、Alを含有するIII族窒化物半導体層を配置するのが有効となる。Alを含有するIII族窒化物半導体層は、Alが易酸化性であるために、上層の酸化物層から遊離して発光層に拡散、侵入して来る酸素を捕獲し、発光層が酸化されるのを抑制するのにも有効となる。また、Alを構成元素として含むIII族窒化物半導体は、インジウム含有III族窒化物半導体発光層を構成する主体相よりも禁止帯幅が一般的に大であり、従って、発光層からの発光を殆ど吸収することなく外部へ取り出せる効果がある。

【0026】発光層上に設けるAl含有III族窒化物半導体層はまた、その上にp形酸化物層を例えば、スパッタリング法で被着させる際の損傷から発光層を庇護する保護層としても有用となる。発光層へ侵入するCu或いは酸素(O)の濃度を低減し、且つ発光層の損傷を抑制するのに有効となるAl含有III族窒化物半導体層の層厚は大凡、1nmを越え約100nm以下の範囲である。III族窒化物半導体発光素子にあって、Al含有III族窒化物半導体層は、正孔供給層としてのp形酸化物層から供給される正孔(hole)を効率的にトンネル(tunnel)効果に依り発光層へ注入できる様に、層厚を2nm以上で50nm以下とする低キャリア濃度層であるのが好ましい。

【0027】また、Al含有III族窒化物半導体層のAl組成比は、発光層から放射される発光の波長に変化を与える効果を有する。例えば、窒化アルミニウム・ガリウム(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N: 0≤X≤1)からなる結晶層を上記の保護層或いは拡散防止層とした場合、同一の仕様の発光層から放射される発光の波長は、アルミニウム組成比(=X)の増加と共に長波長となる。例えば、同一の層厚のGa<sub>0.88</sub>In<sub>0.12</sub>N発光層に、層厚を約20nmとするAl<sub>0.85</sub>Ga<sub>0.15</sub>N層を冠した場合の

発光波長は、約450nm~約460nmとなるのに対し、層厚を約20nmとするAl<sub>0.20</sub>Ga<sub>0.80</sub>N層を被着させた場合は約510nmから約530nmとなる。ちなみに、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N(0≤X≤1)層を冠する場合、発光層の層厚が小さいほど、長波長の発光が帰結される傾向にある。これは、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層とGa<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>N発光層との間において、発光層が被る歪みの大小により発光波長を変化させられることを示唆している。しかし、アルミニウム組成比があまりにも高いと、禁止帯幅は大となり発光を透光するには良いが、素子動作電流の通流抵抗体となり兼ねない。それ故に、アルミニウム含有III族窒化物半導体のアルミニウム組成比は、高くとも約0.25~約0.30の範囲とするのが好ましい。

【0028】本発明に係わる発光素子は、上記の第1~10の実施形態に於けるp形酸化物層上にp形台座電極を被着させて構成する。本発明のp形酸化物層は、水平方向に素子動作電流を拡散できる導電層であるため、従来技術の如くp形III族窒化物半導体層の表面に敢えて、Au-Ni或いはAu-NiO-Auの如くの透過性を悪化させる金属被膜を設けて電流拡散を果たす必要はない。また、p形電極層をp形導電性の酸化物層から構成すると、オーミック接触性に優れた台座電極が形成され得る。p形台座電極は、公知のNi、NiO、Au-Zn合金、Au-ベリリウム(Be)合金、In-Zn合金などから好適に構成できる。一方、n形のオーミック電極は、例えば、Ni、NiO、In、アンチモン(Sb)、酸化アンチモン、Au-Ge合金、Au-錫(Sn)合金、In-Sn合金から構成できる。珪素(Si)或いはSiCまたはリン化ガリウム(GaP)などの導電性結晶を基板とする場合では、基板の裏面側に設けることができ利便である。

【0029】

【実施例】(実施例1)本実施例では、p形障壁層、p形ウィンドウ層及びp形電極層(コンタクト層)を兼ねる透明なp形導電性酸化物層を備えた積層構造体20から青色LED10を構成する場合を例にして、本発明を詳細に説明する。図1は本実施例に係わるLED10の断面模式図である。

【0030】積層構造体20は、Sbドーパn形Si単結晶基板101、閃亜鉛鉱型の立方晶リン化硼素(BP)を主体としてなる多結晶のn形の第1の緩衝層102a及び緩衝層102aより高温で成膜された立方晶BPを主体としてなるn形の第2の緩衝層102bからなるn形緩衝層102、Siドーパn形GaNからなる下部障壁層103、主体相Sをn形GaNとし、平均的なインジウム組成比を0.1とする窒化ガリウム・インジウム混晶(Ga<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>N)を従属相Tとする多相構造のn形発光層104、アンドープでn形のAl<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>Nからなる保護層105、及びCuAlO<sub>2</sub>からな



11

る透明p形導電層106から構成した。

【0031】第1及び第2の緩衝層102a、102bは、トリエチル硼素( $(C_2H_5)_3B$ )を硼素(B)源とし、ホスフィン( $PH_3$ )をリン(P)源とするMOCVD法で成膜した。多結晶の第1の緩衝層102aは420℃で成膜し、単結晶の第2の緩衝層102bは、第1の緩衝層102aの成膜を終了した後、ホスフィンを含む雰囲気中で基板101の温度を1050℃に昇温して成膜した。エピタキシャル構成層102~105の各層は、トリメチルガリウム( $(CH_3)_3Ga$ )/トリメチルアルミニウム( $(CH_3)_3Al$ )/トリメチルインジウム( $(CH_3)_3In$ )/アンモニア( $NH_3$ )系減圧MO-VPE法により成長させた。珪素のドーピング源として、ジシラン( $Si_2H_6$ )を約10体積ppmの濃度で含むジシラン-水素混合ガスを利用した。多相構造の発光層104の成膜温度は890℃とし、他のIII族窒化物半導体成長層103、105の成膜温度は1050℃とした。発光層104の成膜終了後、n形保護層105の成膜温度へは、アンモニア気流中で毎分約150℃の速度で昇温した。n形保護層105の成膜を終えた後は、1050℃から950℃へ毎分約50℃の速度で降温し、更に800℃へ毎分約15℃の速度で降温した。800℃から室温近傍の温度への降温は自然冷却によった。以上の昇温及び降温速度の採用により、多相構造の発光層104を構成する従属相Tのインジウム組成、外形状、並びに大きさの均一化を図った。

【0032】第1の緩衝層102aの層厚(d)は約20nmとした。第2の緩衝層102bの層厚は約2μmとし、キャリア濃度(n)は約 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。下部障壁層103は $d=0.5 \mu\text{m}$ とし、 $n=3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とした。発光層104は $d=0.1 \mu\text{m}$ とし、キャリア濃度(n)= $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ とした。積層構造体20を構成するn形エピタキシャル成長層102~105を成膜を終え、室温に冷却した後、MOCVD成長炉より積層構造体20を取り出した。次に、n形保護層105上に $CuAlO_2$ からなる透明p形酸化物導電層106を、一般的なマグネトロンスパッタリング法により基板101の温度を約300℃として被着させた。スパッタリング時の圧力は約0.1トル(Torr)とし、印可する高周波(RF)電力は約150ワット(W)とした。p形酸化物導電層106の層厚は約0.15μmとした。同層106の抵抗率は室温で約 $2 \Omega \cdot \text{cm}$ となった。同一条件で別途、ガラス基板上に成膜した $CuAlO_2$ 膜(膜厚=0.15μm)の波長450nmの青色帯光についての透過率は約68%であった。多相構造の発光層104を構成する主体相SをなすGa $N$ (禁止帯幅=3.4eV)と禁止帯幅が約3.5eVの $CuAlO_2$ との禁止帯幅は約0.1eVとなった。

【0033】p形導電性酸化物層106上には、同層1

12

06がp形電極層をも兼用できることに鑑み、下層部107aをチタン(Ti)とし、上層部107bをAlとする重層構造からなる台座電極107を設けた。台座電極107は、直径を約140μmとする円形とした。下層のTi膜107aの膜厚は約150nmとした。上層のAl膜107bの膜厚は約1μmとした。導電性のSi基板101の裏面側の全面には、Al-Sb合金からなるn形オーミック電極108を被着させた。n形オーミック電極108の層厚は約1μmとした。

【0034】一辺を約350μmとするチップ状に分割し、個別のLED10となした。p形電極107及びn形オーミック電極108間に順方向に20ミリアンペア(mA)の電流を通過したところ、p形電極107の外周囲の領域の略全面からほぼ均一な強度をもって、青色光が放射された。分光器により測定された発光波長は約445nmであった。また、発光スペクトルの半値幅は約28nmであり、単色性に優れた発光が得られた。順方向電圧(@20mA)は平均して3.2ボルト(V)となった。チップ状態での発光強度は約22マイクロワット(μW)に到達した。

【0035】(実施例2)本実施例では、透明なp形導電性酸化物層を備えた積層構造体40から青色LED30を構成する場合を例にして、本発明を詳細に説明する。図2は本実施例に係わるLED30の断面模式図である。

【0036】積層構造体30は、(0001)サファイア基板101、Ga $N$ 低温緩衝層102、Siドーパn形Ga $N$ からなるn形障壁層103、主体相Sをn形Ga $_{0.95}In_{0.05}N$ とし、平均的なインジウム組成比を0.15とする窒化ガリウム・インジウム混晶( $Ga_{0.85}In_{0.15}N$ )を従属相Tとする多相構造のn形発光層104、及び $CuAlO_2$ からなる透明p形導電層106から構成した。

【0037】多結晶の緩衝層102は430℃で成膜した。低温緩衝層102以外のIII族窒化物化合物半導体層103、104は、トリメチルガリウム/トリメチルアルミニウム/シクロペンタジエニルインジウム( $C_5H_5In$ )/アンモニア系常圧MO-VPE法により成長させた。多相構造の発光層104の成膜温度は880℃とし、他のIII族窒化物半導体成長層103、105の成膜温度は1030℃とした。発光層104の成膜終了後は、アンモニア気流中で毎分約15℃の速度で800℃へ降温した。800℃から室温近傍の温度への降温は自然に冷却させた。この降温操作により、多相構造の発光層104を構成する従属相Tのインジウム組成、外形状、並びに大きさの均一化を図った。珪素のドーピング源として、ジシランを約10体積ppmの濃度で含むジシラン-水素混合ガスを利用した。

【0038】緩衝層102の層厚(d)は約17nmとした。n形障壁層103は $d=0.5 \mu\text{m}$ とし、キャリ

40

50

13

ア温度 ( $n$ ) =  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  とした。発光層 104 は  $d = 0.1 \mu\text{m}$  とし、キャリア濃度 ( $n$ ) =  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  とした。積層構造体 20 を構成する  $n$  形エピタキシャル成長層 103、104 を成膜を終え、室温に冷却した後、MOCVD 成長炉より積層構造体 20 を取り出した。次に、発光層 104 上に  $\text{CuAlO}_2$  からなる透明  $p$  形酸化物導電層 106 を、一般的なレーザーアブレーション法により基板 101 の温度を約  $300^\circ\text{C}$  とし

て被着させた。被着時の圧力は約  $0.1 \text{ Torr}$  とした。 $p$  形酸化物導電層 106 の膜厚は約  $0.25 \mu\text{m}$  とした。同層 106 の抵抗率は室温で約  $1 \Omega \cdot \text{cm}$  となった。同一条件で別途、ガラス基板上に成膜した  $\text{CuAlO}_2$  膜 (膜厚 =  $0.25 \mu\text{m}$ ) の波長  $450 \text{ nm}$  の青色帯光についての透過率は約  $62\%$  であった。多相構造の発光層 104 を構成する主体相  $S$  を  $\text{Ga}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{N}$  (禁止帯幅 =  $3.3 \text{ eV}$ ) と禁止帯幅が約  $3.5 \text{ eV}$  の  $\text{CuAlO}_2$  との禁止帯幅は約  $0.2 \text{ eV}$  となった。

【0039】 $p$  形導電性酸化物層 106 上には、同層 106 が  $p$  形電極層をも兼用できることに鑑み、下層部 107a を  $\text{Ti}$  とし、上層部 107b を  $\text{Au}$  とする重層構造からなる台座電極 107 を設けた。台座電極 107 は、長辺を約  $300 \mu\text{m}$  とし、短辺を約  $120 \mu\text{m}$  とする長方形とした。下層の  $\text{Ti}$  膜 107a の膜厚は約  $150 \text{ nm}$  とした。上層の  $\text{Au}$  膜 107b の膜厚は約  $0.8 \mu\text{m}$  とした。 $n$  形オーミック電極 108 は、その形成予定領域に在る  $p$  形障壁層を兼ねる導電性酸化物層 106、多相構造の発光層 104 を  $\text{Ar}/\text{メタン} (\text{CH}_4)/\text{水素} (\text{H}_2)$  混合ガスをを用いたプラズマエッチング法により除去し、露呈させた  $n$  形障壁層 103 の表層部に形成した。 $n$  形オーミック電極 108 は、 $\text{Al}$  から構成し、その膜厚は約  $0.8 \mu\text{m}$  とした。 $n$  形オーミック電極 108 の平面形状は、長辺を約  $300 \mu\text{m}$  とし、短辺を約  $120 \mu\text{m}$  とする長方形とした。 $n$  形及び  $p$  形電極 107、108 は相互に対向する位置に互いに略平行に配列した。

【0040】次に、一辺を約  $350 \mu\text{m}$  とするチップ状に分割し、個別の LED 30 とした。 $p$  形電極 107 及び  $n$  形オーミック電極 108 間に順方向に  $20 \text{ mA}$  の電流を通流したところ、 $p$  形電極 107 の外周囲の領域の略全面からほぼ均一な強度をもって、青緑色光が放射

14

された。分光器により測定された発光波長は約  $478 \text{ nm}$  であった。また、発光スペクトルの半値幅は約  $32 \text{ nm}$  となった。順方向電圧 (@  $20 \text{ mA}$ ) は平均して  $3.1 \text{ V}$  となった。チップ状態での発光強度は約  $16 \mu\text{W}$  に到達した。

【0041】

【発明の効果】本発明に依れば、発光層上に、 $p$  形障壁層、 $p$  形電極層及び  $p$  形ウィンドウ層を兼用する  $p$  形導電性を呈する透明酸化物層を設ける構成としたので、従来の如く  $\text{III-III}$  族窒化物半導体から低抵抗の  $p$  形層を形成する際の煩雑な工程を要せずに、 $p-n$  接合型ヘテロ接合構造の発光部が構成でき、この構成からなる発光部を利用すれば高輝度の  $\text{III-III}$  族窒化物半導体発光素子が簡便に提供できる。

【0042】また、本発明に依れば、多相構造からなる発光層を構成する主体相の禁止帯幅を基準として、透明  $p$  形酸化物層を構成することとしたので、順方向電圧が低く、且つ発光面積が拡大された、高輝度の  $\text{III-III}$  族窒化物半導体発光素子が提供される。

【図面の簡単な説明】

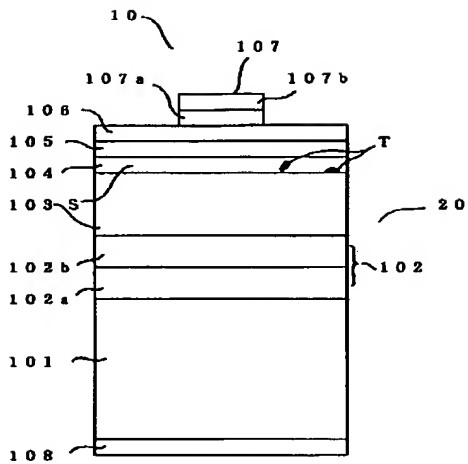
【図1】実施例1に記載のLEDの断面模式図である。

【図2】実施例2に記載のLEDの断面模式図である。

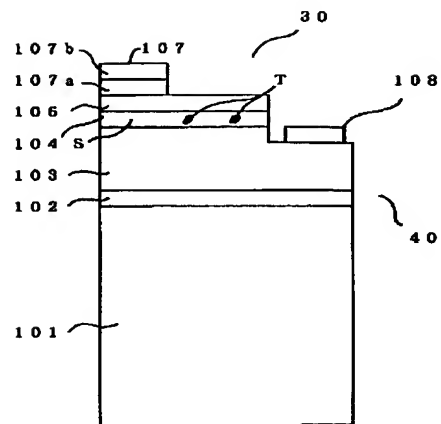
【符号の説明】

10	LED
20	積層構造体
30	LED
40	積層構造体
101	単結晶基板
102	緩衝層
102a	第1の緩衝層
102b	第2の緩衝層
103	下部障壁層
104	発光層
105	保護層
106	透明 $p$ 形導電性酸化物膜
107	$p$ 形台座電極
107a	電極下層部
107b	電極上層部
108	$n$ 形オーミック電極
S	多相構造発光層の主体相
T	多相構造発光層の従属相

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F041 AA42 CA03 CA40 CA46  
 5F045 AA04 AA18 AA19 AB14 AB17  
 AB18 AB40 AC01 AC08 AC09  
 AC12 AC16 AC19 AD04 AD05  
 AD06 AD07 AD08 AD09 AF03  
 AF04 AF05 AF09 BB16 CA09  
 CA10 CA11 CA12 DA51 DA52  
 DA53 DA54 DA55 DA62 DA63  
 DA64  
 5F073 CA07 EA05 EA24